

524,039

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. März 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/020497 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/48**, 18/08
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/008090**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juli 2003 (24.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
102 40 186.1 28. August 2002 (28.08.2002) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.**
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BAUER, Stephan [DE/DE]**; Heinrich-Witte-Str. 40, 49179 Ostercappeln (DE). **RUPPEL, Raimund [DE/DE]**; Braunschweiger Str.8, 01127 Dresden (DE). **BAUM, Eva [DE/DE]**; Ruhlander Str. 123, 01987 Schwarzheide (DE). **WINKLER, Jürgen [DE/DE]**; Ruhlander Str.17b, 01987 Schwarzheide (DE). **BOHRES, Edward [DE/DE]**; Q1 19, 68161 Mannheim (DE).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF LOW-EMISSION POLYURETHANE SOFT FOAMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EMISSIONSARMEN POLYURETHAN-WEICHSCHAUMSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of low-emission polyurethane soft foams with reduced odour and reduced fogging by reaction of a) polyisocyanates with b) compounds with at least two hydrogen atoms reactive to isocyanate groups and c) blowing agents. The compounds with at least two hydrogen atoms reactive to isocyanate groups b) are represented by polyether alcohols, produced by the addition of alkylene oxides to compounds made from post-expanded raw materials using DMC catalysts.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von emissionsarmen Polyurethan-Weichschäumen mit verringertem Geruch und verringertem Fogging durch Umsetzung von a) Polyisocyanaten mit b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, c) Treibmitteln wobei als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) Polyetheralkohole, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren hergestellt wurden, eingesetzt werden.



WO 2004/020497 A1

Verfahren zur Herstellung von emissionsarmen Polyurethan-Weichschaumstoffen

5 Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen unter Verwendung von Polyetheralkoholen auf Basis nachwachsender Rohstoffe, insbesondere

10 Rizinusöl.

Polyurethan-Weichschaumstoffe werden in vielen technischen Gebieten, insbesondere zur Polsterung oder Geräuschdämmung, eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise durch

15 Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von Treibmitteln sowie gegebenenfalls Katalysatoren und üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

20 Der Markt verlangt aus ökologischen Gründen zunehmend nach Schaumstoffen, auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen. Derartige Schaumstoffe werden zumeist hergestellt durch Verwendung von Polyetherolen, die hergestellt werden durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen.

25

Beispiele für Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen sind Rizinusöl, Polyhydroxyfettsäure, Rizinolsäure, mit Hydroxylgruppen modifizierte Öle wie Traubenkernöl, Schwarzkümmelöl, Kürbiskernöl, Borretschsamenöl, Sojaöl, Weizenkeimöl, Rapsöl,

30 Sonnenblumenöl, Erdnussöl, Aprikosenkernöl, Pistazienkernöl, Mandelöl, Olivenöl, Macadamianussöl, Avocadoöl, Sanddornöl, Sesamöl, Hanföl, Haselnussöl, Nachtkerzenöl, Wildrosenöl, Hanföl, Distelöl, Walnussöl, mit Hydroxylgruppen modifizierte Fettsäuren und Fettsäureester auf Basis von Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Vaccensäure, Petroselinssäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Nervensäure, Linolsäure, α - und γ -Linolensäure, Stearidonsäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure, Clupanodonsäure, Cervonsäure. Die größte technische Bedeutung hat hierbei das Rizinusöl.

40

Die Umsetzung der Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen mit den Alkylenoxiden kann auf übliche und bekannte Art erfolgen. Zumeist wird die Ausgangsverbindung mit einem Katalysator vermischt und diese Mischung mit Alkylenoxiden umgesetzt. Die

45 Anlagerung der Alkylenoxide erfolgt zumeist bei den üblichen Bedingungen, bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 180°C, bevorzugt zwischen 90 bis 140°C, insbesondere zwischen 100 bis 130°C

und Drücken im Bereich von 0 bis 20 bar, bevorzugt im Bereich von 0 bis 10 bar und insbesondere im Bereich von 0 bis 5 bar. Als Alkylenoxide werden vorzugsweise Ethylenoxid, Propylenoxid oder beliebige Mischungen dieser Verbindungen eingesetzt.

5

Als Katalysatoren werden vorzugsweise basische Verbindungen eingesetzt, wobei das Kaliumhydroxid die größte technische Bedeutung hat.

- 10 Aus WO 00/44813 ist es bekannt, Multimetallcyanidverbindungen, häufig auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet, zur Alkoxylierung von Rizinusöl einzusetzen.

Die Polyetherole für Anwendungen in Weichschaumstoffen haben

- 15 bevorzugt eine Hydroxyzahl von 20 bis 100 mg/KOH bei einer Viskosität im Bereich von 400 bis 6000 mPa·s.

Polyurethan-Weichschaumstoffe, hergestellt aus Polyetheralkoholen, die auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen wie

- 20 Rizinusöl unter Verwendung basischer Katalysatoren hergestellt werden, zeigen bezüglich Geruch, Emissionen und Fogging sehr schlechte Eigenschaften.

So entstehen bei der Herstellung von Rizinusöl-Polyether-

- 25 olen deutliche Mengen an dem Zyklus der Rizinolsäure ((R)-(Z)-12-Hydroxy-9-octadecensäure).

Dieser Zyklus kann durch einfaches Dampfstrippen nur teilweise entfernt werden. Daher weisen die Polyetheralkohole sowie die

- 30 daraus hergestellten Schäume Emissionen, Geruch und Fogging auf. Ein Einsatz dieser Polyetherole für die Herstellung von Möbel- und Matratzenweichschaum und oder Weichschaum für die Automobilanwendungen wird von dem Markt daher nicht akzeptiert. Als eine etablierte Prüfmethode im Markt hat sich die DaimlerChrysler
35 Prüfanweisung PB VWL 709: "Analyse der flüchtigen Emissionen flüchtiger und kondensierbarer Substanzen aus Fahrzeuginnenraum Materialien mittels Thermodesorption" durchgesetzt.

Der Wert für die Emissionen flüchtiger Verbindungen werden im

- 40 folgenden als VOC-Wert (VOC-Wert = Volatile Organic Compounds) bezeichnet. Der Wert für die Emissionen kondensierbarer Verbindungen werden im folgenden als FOG-Wert bezeichnet. In der Prüfanweisung ist für Weichschaumstoffe ein VOC-Wert von 100 ppm und als FOG-Wert ein Zielwert von 250 ppm genannt. Diese von der
45 Automobilindustrie gestellten Anforderungen werden auch zunehmend von schaumstoffverarbeitenden Industrie und Schaumherstellern gefordert. Polyetherole, auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen,

insbesondere Rizinusöl, hergestellt mittels basischer Katalyse, wie mittels Kaliumhydroxid-Katalyse, zeigen in der Thermo-desorption einen VOC-und FOG-Wert, der über den genannten Ziel-werten liegt. Die zyklischen Fettsäureester tragen dabei wesent-
5 lich zu den hohen VOC und FOG-Werten bei.

Nachteilig ist weiterhin, dass Polyurethan-Weichschaumstoffe, die aus Polyetheralkohole nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, häufig Risse oder nur eine zu geringe Offenzelligkeit
10 aufweisen. Die Möglichkeit, Rezepturänderungen vorzunehmen, häufig als Verarbeitungsbreite bezeichnet, ist bei der Verwendung derartiger Verbindungen eingeschränkt.

Nachteilig ist weiterhin, dass Polyurethan-Weichschaumstoffe,
15 die aus Polyetheralkohole nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, einen schlechten Druckverformungsrest zeigen. Bei Block-weichschaumstoffen liegt beispielsweise der Druckverformungsrest, bestimmt nach DIN EN 3386 über 7 % und nach der Alterung, gemäß DIN EN ISO 2440, über 10 %.

20 Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei Polyetheralkoholen, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nach-wachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren her-gestellt wurden, die genannten Nachteile nicht auftraten. Dabei
25 war nicht nötig, die Polyetheralkohole nach ihrer Herstellung einem Strippen mit Dampf zu unterziehen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von emissionsarmen Polyurethan-Weichschaumstoffen mit
30 verringertem Geruch und verringertem Fogging durch Umsetzung von

- a) Polyisocyanaten mit
- b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen
35 reaktiven Wasserstoffatomen,
- c) Treibmitteln

dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen mit mindestens
40 zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) Poly-etheralkohole, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Ver-bindungen aus nachwachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren hergestellt wurden, eingesetzt werden.

45 Gegenstand der Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten emissionsarmen Schaumstoffe. Diese weisen vorzugsweise einen maximalen VOC-Wert von 100, bevorzugt von

- 50 und ganz bevorzugt von unter 20 ppm, und einen maximalen FOG-Wert von 200, bevorzugt von 100 und ganz bevorzugt unter 50 ppm aufweist, jeweils verursacht durch die Bestandteile des erfindungsgemäß verwendeten Polyols im Polyurethan auf. Die
- 5 genannten Werte werden nach der DaimlerChrysler Prüfanweisung PB VWL 709: "Analyse der flüchtigen Emissionen flüchtiger und kondensierbarer Substanzen aus Fahrzeuginnenraum Materialien mittels Thermodesorption" bestimmt. Weiterhin weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schaumstoffe maximale
- 10 Geruchswert des erfindungsgemäßen Polyetherols kleiner gleich 2,0, bevorzugt kleiner gleich 1,7 auf. Die Prüfvorschrift für den Geruchswert ist weiter unten angegeben.

- Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung von
- 15 Polyetheralkoholen, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren hergestellt wurden, zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen mit verringertem Geruch und Emissionen, wobei der maximale Geruchswert des erfindungsgemäß
- 20 eingesetzten Polyetherols vorzugsweise kleiner gleich 2,0, besonders bevorzugt kleiner gleich 1,7 ist und die aus dem erfindungsgemäßen Polyetherol hergestellten Polyurethan-Weichschaumstoffe einen maximalen VOC-Wert von 100, bevorzugt von 50 und ganz bevorzugt von unter 20 ppm, verursacht durch die Be-
- 25 standteile des erfindungsgemäßen Polyetherols im Polyurethan und einen maximalen FOG-Wert von 200, bevorzugt von 100 und ganz bevorzugt unter 50 ppm, verursacht durch die Bestandteile des erfindungsgemäß verwendeten Polyols im Polyurethan aufweisen. Die genannten Werte werden nach der DaimlerChrysler Prüfanweisung PB
- 30 VWL 709: "Analyse der flüchtigen Emissionen flüchtiger und kondensierbarer Substanzen aus Fahrzeuginnenraum Materialien mittels Thermodesorption" bestimmt.

- Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung von
- 35 Polyetheralkoholen, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren hergestellt wurden, zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen mit einer verringerten Rissbildung.
- 40 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung von Polyetheralkoholen, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren hergestellt wurden, zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen mit geringeren Druckverformungsresten.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung von Polyetheralkoholen, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren hergestellt wurden, zur Herstellung von

5 Polyurethan-Weichschaumstoffen für den Einsatz in Kraftfahrzeuginnenräumen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung von Polyetheralkoholen, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an

10 Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren hergestellt wurden, zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen für den Einsatz zur Herstellung von Möbeln und Matratzen.

15 Als Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen werden insbesondere die oben beschriebenen nachwachsenden oder modifizierten nachwachsende Rohstoffe verwendet, wie Öle, Fettsäuren und Fettsäureestern, die mindestens eine mittlere OH-Funktionalität von 2 bis 16, bevorzugt 2 bis 8 und ganz

20 bevorzugt 2 bis 4 aufweisen.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß verwendeten Polyetheralkohole, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen unter Verwendung

25 von DMC-Katalysatoren hergestellt wurden, ein mittleres Molekulargewicht im Bereich zwischen 400 bis 20000 mgOH/g, bevorzugt 1000 bis 8000 g/mol, auf.

Vorzugsweise wiesen die Produkte aus der Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren einen Gehalt an zyklischen Fettsäureestern von maximal 50 ppm, vorzugsweise maximal 10 ppm, auf.

30

Die Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Rizinusöl, Polyhydroxyfettsäure, Rizinolsäure, hydroxygruppen-modifizierten Ölen wie Traubenkernöl, Schwarzkümmelöl, Kürbiskernöl, Borrettschamenöl, Sojaöl, Weizenkeimöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Erdnussöl, Aprikosenkernöl, Pistazienkernöl, Mandelöl, Olivenöl, Macadamianussöl, Avocadoöl, Sanddornöl, Sesamöl, Hanföl, Haselnussöl, Nachtkerzenöl, Wildrosenöl, Hanföl, Distelöl, Walnussöl, sowie mit Hydroxylgruppen modifizierten Fettsäuren und Fettsäureestern auf Basis von Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Vaccensäure, Petroselinensäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Nervonsäure, Linolsäure, α - und γ -Linolensäure, Stearidonsäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure, Clupanodonsäure, Cervonsäure.

35
40
45

Handelsprodukte der chemisch mit Hydroxylgruppen modifizierten Verbindungen sind beispielsweise Merginat® PV 204, 206 und 235, oder die Polyhydroxyfettsäure PHF 110 der Harburger Fettchemie.

- 5 Vorzugsweise wird als Verbindung aus nachwachsenden Rohstoffen Rizinusöl eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Herstellung von Polyetheralkoholen erfolgt, wie ausgeführt, indem man Alkylenoxide unter Verwendung von

- 10 DMC-Katalysatoren an H-funktionellen Startsubstanzen anlagert.

Die DMC-Katalysatoren sind allgemein bekannt und beispielsweise in EP 654 302, EP 862 947, WO 99/16775, WO 00/74845, WO 00/74843 und WO 00/74844 beschrieben.

15

Als Alkylenoxide können alle bekannten Alkylenoxide verwendet werden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid. Insbesondere werden als Alkylenoxide Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen aus den genannten Verbindungen ein-

- 20 gesetzt.

Als Startsubstanzen kommen die genannten H-funktionellen Verbindungen Verbindung aus nachwachsenden Rohstoffen zum Einsatz.

25

Die Anlagerung der Alkylenoxide bei der Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Polyetheralkohole kann nach den bekannten Verfahren erfolgen. So ist es möglich, dass zur Herstellung der Polyetheralkohole nur ein Alkylenoxid ein-

- 30 gesetzt wird. Bei Verwendung von mehreren Alkylenoxiden ist eine sogenannte blockweise Anlagerung, bei der die Alkylenoxide einzeln nacheinander angelagert werden, oder eine sogenannte statistische Anlagerung, bei der die Alkylenoxide gemeinsam zudosiert werden, möglich. Es ist auch möglich, bei der Her-
- 35 stellung der Polyetheralkohole sowohl blockweise als auch statistische Abschnitte in die Polyetherkette einzubauen.

Vorzugsweise werden zur Herstellung von Polyurethan-Blockweichschaumstoffen Polyetheralkohole mit einem hohen Gehalt

- 40 an sekundären Hydroxylgruppen und einem Gehalt an Ethylenoxid-einheiten in der Polyetherkette von maximal 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, verwendet. Vorzugsweise haben diese Polyetheralkohole am Kettenende einen Propylenoxid-block. Für die Herstellung von Polyurethan-Formweichschaumstoffen
- 45 werden insbesondere Polyetheralkohole mit einem hohen Gehalt an primären Hydroxylgruppen und einem Ethylenoxid-Endblock in einer

Menge von < 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, verwendet.

In einer besonderen Ausführungsform der Anlagerung von Mischungen aus mindestens zwei Alkylenoxiden kann das Verhältnis der Alkylenoxide zueinander während der Anlagerung verändert werden, wie in DE 199 60 148 A1 beschrieben.

Die Anlagerung der Alkylenoxide erfolgt bei den üblichen Bedingungen, bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 180°C, bevorzugt zwischen 90 bis 140°C, insbesondere zwischen 100 bis 130°C und Drücken im Bereich von 0 bis 20 bar, bevorzugt im Bereich von 0 bis 10 bar und insbesondere im Bereich von 0 bis 5 bar. Die Mischung aus Startsubstanz und DMC-Katalysator kann vor Beginn der Alkoxylierung gemäß der Lehre von WO 98/52689 durch Strippen vorbehandelt werden.

In einer weiteren Ausführungsform, beispielsweise beschrieben in DD 203734/735, wird neben den Alkylenoxiden während der Synthese einer oder mehrere weitere Starteralkohole zudosiert, die mit dem vorgelegten identisch oder von diesem verschieden sein können.

Nach Beendigung der Anlagerung der Alkylenoxide wird der Polyetheralkohol nach üblichen Verfahren aufgearbeitet, indem die nicht umgesetzten Alkylenoxide sowie leicht flüchtige Bestandteile entfernt werden, üblicherweise durch Destillation, Wasserdampf- oder Gasstrippen und oder anderen Methoden der Desodorierung. Falls erforderlich, kann auch eine Filtration erfolgen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Weichschäume kann ebenfalls nach üblichen und bekannten Verfahren erfolgen.

Zu den für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Ausgangsverbindungen ist im einzelnen folgendes zu sagen:

Als Polyisocyanate a) können für das erfindungsgemäße Verfahren alle Isocyanate mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen im Molekül zum Einsatz kommen. Dabei können sowohl aliphatische Isocyanate, wie Hexamethylen-diisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI), oder vorzugsweise aromatische Isocyanate, wie Toluylen-diisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten (Roh-MDI), vorzugsweise TDI und MDI, besonders bevorzugt TDI, verwendet werden. Es ist auch möglich, Isocyanate einzusetzen, die durch den Einbau von Urethan-, Uretion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Uretonimin- und anderen Gruppen

modifiziert wurden, sogenannte modifizierte Isocyanate. Bevorzugte Prepolymere sind MDI-Prepolymere mit einem NCO-Gehalt zwischen 20 und 35 % bzw. deren Mischungen mit Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten (Roh-MDI).

5

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyetheralkohole b), die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren hergestellt werden, können allein oder in Kombination mit anderen

10 Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen eingesetzt werden.

Als Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen b), die zusammen mit den erfindungsgemäß eingesetzten Polyether-

15 alkoholen eingesetzt werden können, kommen insbesondere Polyesteralkohole und vorzugsweise Polyetheralkohole mit einer Funktionalität von 2 bis 16, insbesondere von 2 bis 8, vorzugsweise von 2 bis 4 und einem mittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 400 bis 20000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 8000 g/mol, 20 in Betracht.

Die Polyetheralkohole, die gegebenenfalls zusammen mit den erfindungsgemäß eingesetzten Polyetheralkoholen eingesetzt werden, können nach bekannten Verfahren, zumeist durch kata-

25 lytische Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen, oder durch Kondensation von Tetrahydrofuran, hergestellt werden.

Als H-funktionelle Startsubstanzen kommen insbesondere mehrfunktionelle Alkohole und/oder Amine zum Einsatz. Bevorzugt

30 eingesetzt werden Wasser, zweiwertige Alkohole, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, oder Butandiole, dreiwertige Alkohole, beispielsweise Glycerin oder Trimethylolpropan, sowie höherwertige Alkohole, wie Pentaerythrit, Zuckeralkohole, beispielsweise Sucrose, Glucose oder Sorbit. Bevorzugt einge-

35 setzte Amine sind aliphatische Amine mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Propylen-diamin, sowie Aminoalkohole, wie Ethanolamin oder Diethanolamin.

Als Alkylenoxide werden vorzugsweise Ethylenoxid und/oder

40 Propylenoxid eingesetzt, wobei bei Polyetheralkoholen, die für die Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen verwendet werden, häufig am Kettenende ein Ethylenoxidblock angelagert wird. Als

Katalysatoren bei der Anlagerung der Alkylenoxide kommen insbesondere basische Verbindungen zum Einsatz, wobei hier das Kaliumhydroxid die größte technische Bedeutung hat. Wenn der

45 Gehalt an ungesättigten Bestandteilen in den Polyetheralkoholen

gering sein soll, können als Katalysatoren zur Herstellung dieser Polyetheralkohole auch DMC-Katalysatoren zum Einsatz kommen.

- Für bestimmte Einsatzgebiete, insbesondere zur Erhöhung der
- 5 Härte der Polyurethan-Weichschaumstoffe, können auch sogenannte polymermodifizierte Polyole mitverwendet werden. Derartige Polyole können beispielsweise durch in-situ Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise Styrol und/oder Acrylnitril, in Polyetheralkoholen hergestellt werden. Zu den
- 10 polymermodifizierten Polyetheralkoholen gehören auch Polyharnstoffdispersionen enthaltende Polyetheralkohole, die vorzugsweise durch Umsetzung von Aminen mit Isocyanaten in Polyolen hergestellt werden.
- 15 Zur Herstellung von Weichschäumen und Integralschäumen werden insbesondere zwei- und/oder dreifunktionelle Polyetheralkohole eingesetzt. Zur Herstellung von Hartschäumen werden insbesondere Polyetheralkohole eingesetzt, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an vier- oder höherfunktionelle Starter, wie Zucker-
- 20 alkohole oder aromatische Amine hergestellt werden.

- Bevorzugt werden zur Herstellung von Form- und zu hochelastischen Weichschaumstoffen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zwei- und/oder dreifunktionelle Polyetheralkohole eingesetzt, die
- 25 primäre Hydroxylgruppen, bevorzugt über 50 %, aufweisen, insbesondere solche mit einem Ethylenoxidblock am Kettenende oder solche, die nur auf Ethylenoxid basieren.

- Bevorzugt werden zur Herstellung von Blockweichschaumstoffen nach
- 30 dem erfindungsgemäßen Verfahren zwei- und/oder dreifunktionelle Polyetheralkohole eingesetzt, die sekundäre Hydroxylgruppen, bevorzugt über 90 %, aufweisen, insbesondere solche mit einem Propylenoxidblock oder statischen Propylen- und Ethylenoxidblock am Kettenende oder solche, die nur auf Propylenoxidblock
- 35 basieren.

- Zu den Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen b) gehören auch die Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel. Als Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel werden
- 40 vorzugsweise 2- und 3-funktionelle Alkohole mit Molekulargewichten von 62 bis 800 g/mol, insbesondere im Bereich von 60 bis 200 g/mol, verwendet. Beispiele sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, niedermolekulare Polypropylen- und
- 45 Polyethylenoxide, wie Lupranol® 1200, Butandiol-1,4, Glycerin oder Trimethylolpropan. Als Vernetzungsmittel können auch Diamine, Sorbit, Glycerin, Alkanolamine eingesetzt werden.

Falls Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel eingesetzt werden, beträgt deren Menge vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt zumeist in Anwesenheit von Aktivatoren, beispielsweise tertiären Aminen oder organischen Metallverbindungen, insbesondere Zinnverbindungen. Als Zinnverbindungen werden bevorzugt zweiwertige Zinnsalze von Fettsäuren wie Zinndioctoat und zinnorganische Verbindungen wie Dibutylzinndilaurat verwendet.

Als Treibmittel c) zur Herstellung der Polyurethan-Schaumstoffe wird bevorzugt Wasser eingesetzt, das mit den Isocyanatgruppen unter Freisetzung von Kohlendioxid reagiert. Bevorzugt wird Wasser in einer Menge von 0,5 bis 6 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 1,5 bis 5,0 Gew.-% verwendet. Gemeinsam mit oder an Stelle von Wasser können auch physikalisch wirkende Treibmittel, beispielsweise Kohlendioxid, Kohlenwasserstoffe, wie n-, iso- oder Cyclopentan, Cyclohexan oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Tetrafluorethan, Pentafluorpropan, Heptafluorpropan, Pentafluorbutan, Hexafluorbutan oder Dichlormonofluorethan, eingesetzt werden. Die Menge des physikalischen Treibmittels liegt dabei vorzugsweise im Bereich zwischen 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, die Menge an Wasser vorzugsweise im Bereich zwischen 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%. Kohlendioxid wird von den physikalischen Treibmitteln bevorzugt, welches bevorzugt in Kombination mit Wasser verwendet wird.

30

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Weichschaumstoffe können üblicherweise auch Stabilisatoren sowie Hilfs- und/oder Zusatzstoffe eingesetzt werden.

Als Stabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane, bevorzugt wasserlösliche Polyethersiloxane, in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, dass ein langkettiges Copolymerisat aus Ethylen- und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Weitere Schaumstabilisatoren sind in US-A-2,834,748, 2 917 480 sowie in US-A-3,629,308 beschrieben.

40

Die Umsetzung erfolgt gegebenenfalls in Anwesenheit von Hilfs- und/oder Zusatzstoffen wie Füllstoffen, Zellreglern, oberflächenaktiven Verbindungen und/oder Flammenschutzmitteln. Bevorzugte Flammenschutzmittel sind flüssige Flammenschutzmittel auf Halogenphosphor-Basis wie Trichlorpropylphosphat, Trichlorethylphosphat

45

und halogenfreie Flammenschutzmittel wie Exolit® OP 560 (Clariant International Ltd).

Weitere Angaben zu den verwendeten Ausgangsstoffen, Katalysatoren
5 sowie Hilfs- und Zusatzstoffen finden sich beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag München, 1. Auflage 1966, 2. Auflage, 1983 und 3. Auflage, 1993.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden die
10 organischen Poly-isocyanate mit den Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen im Beisein der genannten Treibmittel, sowie gegebenenfalls der Katalysatoren und Hilfs- und/oder Zusatzstoffe zur Reaktion gebracht.

15 Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden das Isocyanat und die Polyolkomponente zumeist in einer solchen Menge zusammengebracht, dass das Äquivalenzverhältnis von Isocyanatgruppen zur Summe der aktiven Wasserstoffatome 0,7 bis 1,25, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 beträgt.

20 Die Herstellung der Polyurethan-Schaumstoffe erfolgt vorzugsweise nach dem one-shot-Verfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdrucktechnik. Die Schaumstoffe können in offenen oder geschlossenen metallischen Formwerkzeugen oder durch
25 das kontinuierliche Auftragen des Reaktionsgemisches auf Bandstraßen zur Erzeugung von Schaumblöcken hergestellt werden.

Besonders vorteilhaft für die Herstellung von Formweichschaumstoffen ist es, nach dem sogenannten Zweikomponentenverfahren zu
30 arbeiten, bei dem eine Polyol- und eine Isocyanatkomponente hergestellt und verschäumt werden. Die Komponenten werden vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich zwischen 15 bis 90°C, vorzugsweise 20 bis 60°C und besonders bevorzugt 20 bis 35°C vermischt und in das Formwerkzeug beziehungsweise auf die Bandstraße
35 gebracht. Die Temperatur im Formwerkzeug liegt zumeist im Bereich zwischen 20 und 110°C, vorzugsweise 30 bis 60°C und besonders bevorzugt 35 bis 55°C.

Blockweichschaumstoffe können in diskontinuierlichen oder konti-
40 nuierlichen Anlagen, wie beispielsweise nach dem Planiblock-, dem Maxfoam-, dem Draka-Petzetakis und dem Vertifoam-Verfahren verschäumt werden.

12

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethan-Weichschaumstoffe zeichnen sich gegenüber ansonsten identischen Produkten, bei denen die erfindungsgemäß eingesetzten Polyetheralkohole aus nachwachsenden Rohstoffen mittels basischer
- 5 Katalysatoren hergestellt wurden, durch einen deutlich verringerten Geruch, deutlich verringerte Werte für das Fogging sowie eine signifikant verringerte Rissbildung, sowie verbesserte Druckverformungsrest, vor und nach Alterung, aus. Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Schaumstoffe eine höhere Offenzelligkeit auf,
- 10 was sich beispielsweise in einer erhöhten Luftdurchlässigkeit zeigt.

Die Erfindung soll an den nachfolgenden Beispielen näher erläutert werden.

15

Beispiele

Herstellung der Polyetheralkohole mit DMC-Katalyse

- 20 Die folgenden Kennwerte sind nach den genannten Normen, internen Prüfverfahren bzw. Messmethoden bestimmt worden:

	Wassergehalt in Gew.-%:	DIN 51777
	Hydroxylzahl in mgKOH/g	DIN 53240
25	Säurezahl in mgKOH/g	DIN EN ISO 3682
	Viskosität (25°C): in mPa·s	DIN 51 550
	Farbzahl Pt/Co:	DIN ISO 6271
	Alkalität in ppm:	Titrimetrisch
	M_w in g/mol:	mittleres Gewichtsmittel des
30		Molekulargewichtes
		bestimmt mittels Gelpermeation
	Polydispersität $D = M_w/M_N$	bestimmt mittels Gelpermeation
	Geruch:	Prüfverfahren PPU 03/03-04
		vom 15.02.2002

35

Bestimmung des Geruchs nach Prüfverfahren PPU 03/03-04 vom 15.01.2001

- 100 g des zu untersuchenden Polyetherols wird in eine neue
- 40 trockene Glasflasche (250 ml) mit Schraubverschluss eingewogen. Die Bestimmung des Geruchs erfolgt bei 25°C. Vor dem Öffnen der Glasflasche wird diese kurz umgeschwenkt, Nach der sinnlichen Geruchsprüfung wird die Glasflasche wieder fest verschlossen. Die nächste Prüfung darf erst nach 15 min erfolgen. Insgesamt erfolgt
- 45 die Beurteilung von 5 fest nominierten Prüfern. Die Beurteilung des Geruchs erfolgt in folgender Bewertung:

13

- Note 1,0 - kein Geruch
 Note 1,3 - leicht spürbarer Geruch
 Note 1,5 - spürbarer angenehmer Geruch
 Note 1,7 - angenehmer leicht stechender Geruch
 5 Note 2,0 - leicht unangenehmer Geruch
 Note 3,0 - unangenehmer Geruch
 Note 4,0 - riecht stark
 Note 5,0 - stinkt
- 10 Nach der Geruchsbeurteilung der Prüfer wird der Geruchswert durch Mehrheitsentscheid ermittelt und dokumentiert. Kann kein Mehrheitsentscheid festgestellt werden, wird die Geruchsbewertung zu einem späteren Zeitpunkt wiederholt. Bei eingeschränkter sinnlicher Geruchsbewertung des Prüfers, wie Schnupfen, etc., wird
 15 die Prüfung durch einen anderen nominierten Prüfer durchgeführt.

Beispiel 1

- 8750 g Rizinusöl (Qualität DAB von der Fa. Alberdingk Boley,
 20 Hydroxylzahl 160 mg KOH/g) wurden in einem 20-Liter-Rührkesselreaktor mit 50 g einer 5,97%igen Suspension eines Zinkhexacyanocobaltats (entsprechend 150 ppm DMC-Katalysator, bezogen auf das herzustellende Produkt) versetzt und bei 120°C und einem Vakuum von ca. 40 mbar entwässert, bis der Wassergehalt unter
 25 0,02 Gew.-% lag. Anschließend wurden 400 g Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet, was an einer kurzzeitigen Temperaturerhöhung und einem schnellen Abfallen des Reaktordruckes erkennbar war. Nachfolgend wurden bei gleicher Temperatur 16450 g eines Gemisches aus 9250 g Propylenoxid und
 30 2000 g Ethylenoxid in einem Zeitraum von 1,5 Stunden zudosiert. Nach Erreichen eines konstanten Reaktordruckes wurden nicht umgesetzte Monomere und andere flüchtige Bestandteile im Vakuum abdestilliert und das Produkt abgelassen. Das Polyetheralkohol wurde nicht über eine zusätzlich Desordorierungskolonne
 35 aufgearbeitet.

Der erhaltene, farblose Polyetheralkohol besaß folgende Kennwerte:

- | | |
|-------------------|----------------|
| 40 Hydroxylzahl | 70,8 mg KOH/g |
| Säurezahl | 0,007 mg KOH/g |
| Wassergehalt | 0,017 Gew.-% |
| Viskosität (25°C) | 610 mPa·s |
| Farbzahl: | 72 mg Pt/l |
| 45 M_w | 2392 g/mol |
| Polydispersität D | 1,2208 |
| Geruch: | 1,9 |

Beispiel 2

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, allerdings wurden 6300 g Rizinusöl DAB mit 13840 g eines Gemisches aus 11870 g PO und 5 1970 g EO umgesetzt. Zusätzlich wurde der Polyetheralkohol über eine Desordorierungskolonnen aufgearbeitet.

Der erhaltene, farblose Polyetheralkohol besaß folgende Kennwerte:

10

Hydroxylzahl	50,9 mg KOH/g
Säurezahl	0,007 mg KOH/g
Wassergehalt	0,012 %
Viskosität (25°C)	718 mPa·s
15 Farbzahl	85 mg Pt/l
M _w	3053 g/mol
Polydispersität D	1,1625
Geruch:	1,5

20 Beispiel 3

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, allerdings wurden 11250 g Rizinusöl DAB mit 8750 g Propylenoxid umgesetzt. Zusätzlich wurde der Polyetheralkohol über eine Desordorierungskolonnen 25 aufgearbeitet.

Der erhaltene, farblose Polyetheralkohol besaß folgende Kennwerte:

30 Hydroxylzahl	91,0 mg KOH/g
Säurezahl	0,007 mg KOH/g
Wassergehalt	0,010 %
Viskosität (25°C)	597 mPa·s
Farbzahl	96 mg Pt/l
35 M _w	1865 g/mol
Polydispersität D	1,1872
Geruch:	1,5

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

40

16 kg Rizinusöl DAB wurden in einem 50 Liter-Rührkesselreaktor mit 60 g festem Kaliumhydroxid versetzt und bei 110°C eine halbe Stunde gerührt. Nach Prüfung des Wasserwertes wurden 5,1 kg Propylenoxid so dosiert, dass der Reaktordruck einen Wert von 45 7 bar nicht überstieg. Anschließend wurde ein Gemisch aus 28,6 kg Propylenoxid und 5,5 kg Ethylenoxid wiederum so dosiert, dass der Druck 7 bar nicht überstieg.

15

Nach einer Nachreaktionsphase wurden flüchtige Bestandteile und nicht umgesetzte Alkylenoxide im Vakuum abdestilliert und der Reaktorinhalt mit 4 Gew.-% Wasser versetzt. Das alkalische Reaktionsgemisch wurde mit 80 mol-% der bezogen auf die Alkali-
5 tatsächstöchiometrischen Menge an Phosphorsäure und 0,1 Gew.-% Ambosol neutralisiert und die gebildeten Salze über einen Tiefenfilter abfiltriert.

Zusätzlich wurde der Polyetheralkohol über eine Desordorierungs-
10 kolonne aufgearbeitet.

Der erhaltene, farblose Polyetheralkohol besaß folgende Kennwerte:

15	Hydroxylzahl	51,8 mg KOH/g
	Säurezahl	0,738 mg KOH/g
	Wassergehalt	0,046 %
	Viskosität (25°C)	593 mPa·s
	Farbzahl Pt/Co	356
20	Alkalität	22 mg K/kg
	M _w	g/mol (wird nachgereicht)
	Polydispersität D	(wird nachgereicht)
	Geruch:	1,7

25 Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde verfahren wie in Beispiel, 4, allerdings wurden 26,0 kg Rizinusöl mit 17,0 kg Ethylenoxid und 17,0 kg Propylenoxid umgesetzt.

30

Das Polyetherol wurde nicht über eine Desordorierungskolonne aufgearbeitet.

Der erhaltene, farblose Polyetheralkohol besaß folgende Kenn-
35 werte:

	Hydroxylzahl	82,6 mg KOH/g
	Säurezahl	0,840 mg KOH/g
	Wassergehalt	0,023 %
40	Viskosität (25°C)	535 mPa·s
	Farbzahl Pt/Co	346
	Alkalität	64 mg K/kg
	M _w	g/mol (wird nachgereicht)
	Polydispersität D	(wird nachgereicht)
45	Geruch:	3,0

16

Herstellung der Polyurethan-Weichschaumstoffe

Beispiele 6 bis 8 (Vergleichsbeispiele) und Beispiele 9 bis 10

Die in Tabelle 1 genannten Ausgangsprodukte wurden in den
5 in Tabelle 1 aufgeführten Mengenverhältnissen zur Umsetzung
gebracht.

Alle Komponenten außer dem Isocaynat Lupranat® T80A und
Desmodur® T65 wurden zunächst durch intensives Mischen zu einer
10 Polyolkomponente vereinigt. Danach wurde das Lupranat® T80 A und
gegebenenfalls Desmodur® T65 unter Rühren hinzugegeben und die
Reaktionsmischung in eine offene Form vergossen, worin sie zum
Polyurethan-Schaumstoff ausschäumte. Die Kennwerte der erhaltenen
Schäume sind in Tabelle 1 aufgeführt.

15

Die folgenden Kennwerte sind nach den genannten Normen, Arbeits-
und Prüfanweisungen bestimmt worden:

	Raumgewicht in kg/m ³	DIN EN ISO 845
20	VOC Rizinusölsäurezyklus in ppm	PB VWL 709
	FOG Rizinusölsäurezyklus in ppm	PB VWL 709
	Luftdurchlässigkeit in dm ³ /min	DIN EN ISO 7231
	Stauchhärte, 40 % Verformung in kPa	DIN EN ISO 2439
	Eindruckhärte, 25 % Verformung	DIN EN ISO 2439
25	Eindruckhärte, 40 % Verformung	DIN EN ISO 2439
	Eindruckhärte, 65 % Verformung	DIN EN ISO 2439
	Dehnung in % nach	DIN EN ISO 1798
	Zugfestigkeit in kPa	DIN EN ISO 1798
	Rückprall-Elastizität in %	DIN EN ISO 8307
30	Druckverformungsrest in %	DIN EN ISO 3386
	Wet-Compression-Set	Arbeitsanweisung
		AA U10-131-041 vom 06.02.02

Bestimmung erfolgte des Wet-Compression-Set nach der Arbeits-
35 anweisung AA U10-131-041 vom 06.02.02:

Nach mittels Messschieber bzw. Messtaster wird die Höhe an
einer vorher markierten Stelle der Schaum-Prüflinge der Maße
50 mm x 50 mm x 25 mm bestimmt. Anschließend werden die Prüf-
40 linge zwischen zwei Druckplatten gelegt und durch Abstands-
stücke von 7,5 mm auf die Höhe mittels Einspannvorrichtung
zusammengedrückt.

45

17

Die Lagerung im Klimaschrank bei 50°C und 95 % rel. Luftfeuchtigkeit beginnt unmittelbar nach dem Einspannen. Nach 22 h werden die Schaum-Prüflinge in kürzester Zeit aus der Einspannvorrichtung entfernt und auf einer Oberfläche mit geringer Wärmeleitung (Tablett) zum entspannen im Normklima 30 min zwischengelagert. Anschließend wird die Resthöhe an der markierten Stelle mit dem gleichen Messmittel bestimmt.

Der Wet-Compression-Set bezieht sich auf die Verformung und wird wie folgt berechnet:

$$\text{Wet-Compression-Set} = \frac{h_0 - h_R}{h_0 - 7,5 \text{ mm}} \cdot 100 \text{ in } \%$$

h_0 Ursprungshöhe in mm

15 h_R Resthöhe des Prüfkörpers in mm

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1

	OHZ	Bsp. 6 (V)	Bsp. 7 (V)	Bsp. 8 (V)	Bsp. 9	Bsp. 10
5	Lupranol® 2080				50,00	
	Polyether, gemäß Beispiel 5	82,6	100,00			
	Polyether, gemäß Beispiel 4	51,8	100,00	100,00		
	Polyether, gemäß Beispiel 3	91,0			50,00	
	Polyether, gemäß Beispiel 1	70,8				100,00
10	Tegoamin® B4900	0	1,40	0,80	1,20	1,20
	Niax® A1	560	0,05	0,05	0,05	0,05
	Dabco® 33LV	425,8	0,15	0,15	0,20	0,20
	Kosmos® 29	0	0,23	0,20	0,23	0,30
	Wasser (zus.)	6233	3,70	2,00	3,80	3,80
15	Lupranat® T80A – Index		110		112	112
	Lupranat® T80A : Desmodur® T65 1:1-Index	113		113		
	Bemerkung			gerissen		
20	Startzeit in s	13	8	9	12	17
	Abbindezeit in s	75	105	100	90	90
	Steigzeit in s	85	120	120	95	100
	Luftdurchlässigkeit in dm ³ /min	69	48		132	144
	VOC Rizinusölsäurezyklus in ppm	82	105		0	0
25	FOG Rizinusölsäurezyklus in ppm	3239	354		0	0
	Raumgewicht in kg/m ³	25,3	43,7		25,9	25,5
	Zugfestigkeit in kPa	71	55		80	82
	Dehnung in %	76	139		80	90
	Stauchhärte, 40 % Verformung in kPa	4,7	2,7		4,5	4,1
30	Druckverformungsrest in %	8,8	6,5		3,1	3,0
	Wet-Compression-Set	25,3	23,2		6,9	7,0
	Rückprall-Elastizität in %	26	45		45	42
	Eindruckhärte, 25 % Verformung	172	73		144	116
	Eindruckhärte, 40 % Verformung	249	108		180	147
35	Eindruckhärte, 65 % Verformung	513	248		353	292
	Feuchtwärmelagerung nach DIN EN ISO 2240					
	Stauchhärte, 40 % Verformung in kPa	2,5	1,6		3,1	3,0
	Zugfestigkeit in kPa	65	35		88	90
40	Dehnung in %	70	130		140	143
	Druckverformungsrest in %	18,3	12,4		3,0	3,1

Erläuterungen zur Tabelle

- 5 Lupranol[®] 2080 Polyetherol mit einer Hydroxylzahl von
48 mgKOH/g und einer Viskosität von 540 mPa·s
(BASF Aktiengesellschaft)
- 10 Dabco[®] 33 LV: 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (33 %) in
Dipropylenglykol (67 %) (Air Products and
Chemicals, Inc.)
- 15 Niox[®] A1: Bis-(2-Dimethylaminoethyl)ether (70 %) in
Dipropylenglykol (30 %) (Crompton Corporation)
- 15 Kosmos[®] 29: Zinn-II-Salz der Ethylhexansäure (Degussa AG)
- 15 Tegostab[®] B 4900: Silikonstabilisator (Degussa AG)
- 20 Lupranat[®] T80: 2,4-/2,6-Toluylendiisocyanatgemisch im
Verhältnis 80:20 (BASF Aktiengesellschaft)
- 20 Desmodur[®] T65: 2,4-/2,6-Toluylendiisocyanatgemisch im
Verhältnis 65:35 (BAYER AG)

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von emissionsarmen Polyurethan-
5 Weichschaumstoffen durch Umsetzung von
- a Polyisocyanaten mit
- b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen
10 reaktiven Wasserstoffatomen,
- dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen b) Polyether-
alkohole, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Ver-
bindungen aus nachwachsenden Rohstoffen unter Verwendung
15 von DMC-Katalysatoren hergestellt wurden, eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nach-
wachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren
20 hergestellten Polyetheralkohole b) ein mittleres Molekularge-
wicht M_w im Bereich zwischen 400 bis 20000 g/mol aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nach-
wachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren
25 hergestellten Polyetheralkohole ein mittleres Molekular-
gewicht im Bereich zwischen 1000 bis 8000 g/mol aufweisen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
30 durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nach-
wachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren
hergestellten Polyetheralkohole einen Gehalt an zyklischen
Fettsäureestern von maximal 50 ppm aufweisen.
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nach-
wachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren
hergestellten Polyetheralkohole einen Gehalt an zyklischen
Fettsäureestern von maximal 10 ppm aufweisen.
40
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der
Druckverformungsrest von Polyurethan-Blockweichschaumstoffen
maximal 7 % beträgt.

21

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Druckverformungsrest von Polyurethan-Blockweichschaumstoffen maximal nach Alterung, gemäß DIN EN ISO 2440, maximal 10 % beträgt.
- 5
8. Emissionsarmen Polyurethan-Blockweichschaumstoffe, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Verwendung Polyurethan-Weichschaumstoffen nach Anspruch 8
- 10 in Kraftfahrzeuginnenräumen.
10. Verwendung Polyurethan-Weichschaumstoffen nach Anspruch 8 in Möbeln und Matratzen.
- 15 11. Verwendung von Polyetheralkoholen, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren hergestellt wurden, zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen mit einer verringerten Rissbildung.
- 20
12. Verwendung von Polyetheralkoholen, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren hergestellt wurden, zur Herstellung von emissionsarmen Polyurethan-Weichschaum-
- 25 stoffen mit einem verringerten Geruch und einem verringerten Wert für das Fogging.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

P 03/08090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/48 C08G18/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G A47C B60K B60N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 44813 A (GROSCH GEORG HEINRICH ; BASF AG (DE); HARRE KATHRIN (DE); LARBIG HA) 3 August 2000 (2000-08-03) cited in the application page 5, line 28 - line 31; claims 1-7; examples 2-11 page 1, line 16 - line 43 page 3, line 36 - line 42	1-8, 11, 12
Y	---	1-12
Y	WO 02 22702 A (SONNEY JEAN MARIE L ; CASATI FRANCOIS M (FR); DOW CHEMICAL CO (US)) 21 March 2002 (2002-03-21) page 1, line 27 - line 33; claims 1-47; examples 1-6 page 7, line 20 - line 23 page 10, line 8 page 10, line 36, 37 ---	1-12
	--- -/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2003

Date of mailing of the international search report

17/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

olde Scheper, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/08090

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 759 450 A (ARCO CHEM TECH) 26 February 1997 (1997-02-26) page 3, line 43 - line 44; claims 1-22; examples 5,6	1-12
A	DE 198 40 846 A (BASF AG) 9 March 2000 (2000-03-09) page 2, line 3 - line 5; examples 4-13	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/08090

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0044813	A	03-08-2000	DE 19903274 A1	03-08-2000
			AU 2798000 A	18-08-2000
			CN 1342178 T	27-03-2002
			WO 0044813 A1	03-08-2000
			EP 1165659 A1	02-01-2002
			JP 2002535464 T	22-10-2002
			US 6441247 B1	27-08-2002
WO 0222702	A	21-03-2002	AU 8497101 A	26-03-2002
			CA 2422266 A1	21-03-2002
			EP 1319034 A1	18-06-2003
			WO 0222702 A1	21-03-2002
EP 0759450	A	26-02-1997	US 5811829 A	22-09-1998
			AT 226602 T	15-11-2002
			AU 702431 B2	18-02-1999
			AU 6201496 A	13-02-1997
			BR 9603364 A	12-05-1998
			CA 2182910 A1	11-02-1997
			CN 1397578 A	19-02-2003
			CN 1397576 A	19-02-2003
			CN 1151996 A ,B	18-06-1997
			DE 69624424 D1	28-11-2002
			DE 69624424 T2	06-03-2003
			DK 759450 T3	17-02-2003
			EP 0759450 A2	26-02-1997
			ES 2185751 T3	01-05-2003
			HU 9602195 A2	28-05-1997
			JP 9132630 A	20-05-1997
			SG 55224 A1	21-12-1998
			TW 440573 B	16-06-2001
			US 5919888 A	06-07-1999
			US 6036879 A	14-03-2000
			ZA 9606792 A	12-02-1997
DE 19840846	A	09-03-2000	DE 19840846 A1	09-03-2000
			AU 5973499 A	27-03-2000
			WO 0014045 A1	16-03-2000
			EP 1112243 A1	04-07-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/48 C08G18/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G A47C B60K B60N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 44813 A (GROSCH GEORG HEINRICH ; BASF AG (DE); HARRE KATHRIN (DE); LARBIG HA) 3. August 2000 (2000-08-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 28 - Zeile 31; Ansprüche 1-7; Beispiele 2-11 Seite 1, Zeile 16 - Zeile 43 Seite 3, Zeile 36 - Zeile 42	1-8, 11, 12
Y	---	1-12
Y	WO 02 22702 A (SONNEY JEAN MARIE L ; CASATI FRANCOIS M (FR); DOW CHEMICAL CO (US)) 21. März 2002 (2002-03-21) Seite 1, Zeile 27 - Zeile 33; Ansprüche 1-47; Beispiele 1-6 Seite 7, Zeile 20 - Zeile 23 Seite 10, Zeile 8 Seite 10, Zeile 36, 37	1-12

	---/---	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

olde Scheper, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 759 450 A (ARCO CHEM TECH) 26. Februar 1997 (1997-02-26) Seite 3, Zeile 43 - Zeile 44; Ansprüche 1-22; Beispiele 5,6 ----	1-12
A	DE 198 40 846 A (BASF AG) 9. März 2000 (2000-03-09) Seite 2, Zeile 3 - Zeile 5; Beispiele 4-13 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 03/08090

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0044813 A	03-08-2000	DE 19903274 A1	03-08-2000
		AU 2798000 A	18-08-2000
		CN 1342178 T	27-03-2002
		WO 0044813 A1	03-08-2000
		EP 1165659 A1	02-01-2002
		JP 2002535464 T	22-10-2002
		US 6441247 B1	27-08-2002
WO 0222702 A	21-03-2002	AU 8497101 A	26-03-2002
		CA 2422266 A1	21-03-2002
		EP 1319034 A1	18-06-2003
		WO 0222702 A1	21-03-2002
EP 0759450 A	26-02-1997	US 5811829 A	22-09-1998
		AT 226602 T	15-11-2002
		AU 702431 B2	18-02-1999
		AU 6201496 A	13-02-1997
		BR 9603364 A	12-05-1998
		CA 2182910 A1	11-02-1997
		CN 1397578 A	19-02-2003
		CN 1397576 A	19-02-2003
		CN 1151996 A , B	18-06-1997
		DE 69624424 D1	28-11-2002
		DE 69624424 T2	06-03-2003
		DK 759450 T3	17-02-2003
		EP 0759450 A2	26-02-1997
		ES 2185751 T3	01-05-2003
		HU 9602195 A2	28-05-1997
		JP 9132630 A	20-05-1997
		SG 55224 A1	21-12-1998
		TW 440573 B	16-06-2001
		US 5919888 A	06-07-1999
		US 6036879 A	14-03-2000
		ZA 9606792 A	12-02-1997
DE 19840846 A	09-03-2000	DE 19840846 A1	09-03-2000
		AU 5973499 A	27-03-2000
		WO 0014045 A1	16-03-2000
		EP 1112243 A1	04-07-2001